

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

| | |
|--|--------------------------------------|
| (51) Int. Cl. ⁶ B29C 35/08 | (45) 공고일자 1999년03월20일 |
| | (11) 등록번호 특0168662 |
| | (24) 등록일자 1998년10월07일 |
| (21) 출원번호 특1990-001653 | (65) 공개번호 특1990-012750 |
| (22) 출원일자 1990년02월09일 | (43) 공개일자 1990년09월01일 |
| (30) 우선권주장 309,415 1989년02월10일 미국(US) | |
| (73) 특허권자 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩처어링 컴패니 | 도널드 밀러 셀 |
| (72) 발명자 쉬-라이 루 | |
| | 미합중국 미네소타 세인트 폴 3엠센터 토드 로버트슨 윌리엄스 |
| (74) 대리인 나영환, 도두형 | 미합중국 미네소타 55144-1000 세인트 폴 3엠센터 |

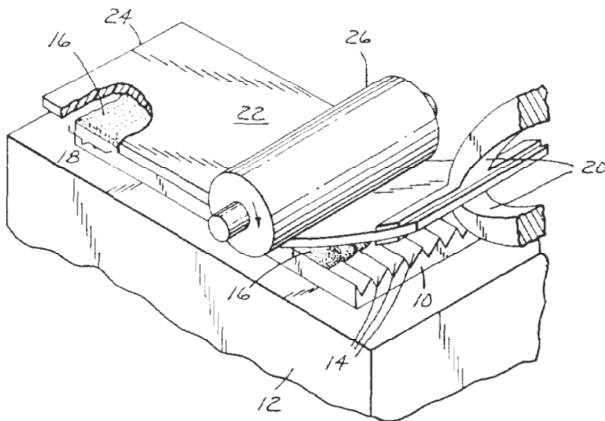
심사관 : 조의영

(54) 미세구조의 복합 플라스틱제품을 제조하는 방법

요약

내용 없음.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

미세구조의 복합 플라스틱 제품을 제조하는 방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명에 의한 미세구조의 복합 플라스틱 제품의 제조 방법을 도시한 개략도이다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 역반사 입방체 코너 시이트재(retroreflective cube-corner sheeting), 프레넬 렌즈(Fresnel lens), 총내부 반사 필름, 교합성(交合性) 부재, 정보 전달 디스크 등과 같은 미세 구조의 플라스틱 제품에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 이러한 플라스틱 제품을 제조하는 개선된 방법에 관한 것이다.

미국 특허 제3,689,346호(Rowland)는 마스터 네가티브(negative) 모듈딩 표면에 가교성이 있는, 부분 중합된 수지를 침착시키고, 이 수지를 화학선(化學線) 또는 열을 사용하여 고화시켜, 모듈딩 표면을 복제 시킴으로써 역반사 입방체 코너 시이트재를 연속적으로 복제하는 방법을 기재하고 있다. 일반적으로 사용되는 수지는 고화 또는 경화시 비교적 고도의 수축성을 나타내므로, 입방체 코너 미세구조에 광학적 결점을 발생시킨다.

미국 특허 제4,576,850호(Martens)의 초록에는 미세구조의 표면을 갖는 경질 및 연질 세그먼트 또는 경질 및 연질 부분이 있는 가교된 중합체로 구성되는 제품은, 복제하고자 하는 미세 구조의 모듈딩 마스터 또는 그 미세 구조로 코드화된 모듈딩 마스터에 '경질' 세그먼트 및 '연질' 세그먼트를 지닌 유체인 주형 가능한 일성분, 바람직하게는 무용매의 복사선 부가 중합성인, 가교성의 유기 올리고머 조성물(또는

이것의 전구체)을 채워 넣은 다음, 그 결과 형성된 주형 조성물을 복사선, 바람직하게는 자외선과 같은 화학 복사선에 노출시키고, 이에 의해 제품, 예를 들면, 역반사 입방체 코너 시이트재, 프레넬 렌즈 또는 비디오 디스크를 형성하는 것으로 이루어진 방법에 의해 제조된다고 기재하고 있다. 경질(H) 세그먼트와 연질(S) 세그먼트 외에, 상기 조성물은 아크릴, 메타크릴, 알릴 또는 비시날(vicinal) 에폭시기와 같은 복사선 감응성 부가 중합 반응을 하는 작용기가 함유된 1종 이상의 E 전구체를 포함하는 것이 바람직하다(컬럼 4, 제63-66행). 이 조성물은 또한 부가 중합성 단량체, 즉 에틸렌계 불포화 단량체와 비시날 에폭시 반응성 희석제인 희석 단량체도 역시 함유할 수 있다. 이 희석 단량체는 올리고머 단량체의 'H', 'S' 또는 'E' 함량에 기여한다(컬럼 36, 제10~12행). 상기 조성물은 부가 중합 반응 촉매, 바람직하게는 광중합 촉매를 올리고머 조성물 중량의 약 0.25% 중량% 내지 1.0 중량%의 양으로 포함할 수 있다.

상기 마텐스(Martens) 특허의 거의 모든 실시예에서는 정교한 미세 구조의 회절 격자 마스터 또는 비디오 디스크 마스터(실시예 22)를 복제하는 올리고머 조성물의 성능을 시험하고 있다. 예외적으로, 실시예 20은 깊이가 0.128mm인 입방체 코너를 복제하며, 실시예 21은 프레넬 렌즈의 복제에 관해 설명하고 있는데, 이 두 제품은 비교적 큰 미세 구조, 즉 회절 격자의 미세 구조보다 약간 큰 미세 구조를 가진다. 경화성 수지 조성물은 경화시 수축하기 때문에, 다른 실시예에서 사용된 마스터의 정교한 미세 구조와 비교할 때 상기 마텐스 특허의 실시예 20과 21의 미세 구조와 같이 비교적 큰 미세 구조를 정확히 복제하는 것이 더 어렵게 되는 수가 있다.

마텐스 특허의 실시예 20에서는, 가압판 프레스를 70°C에서 가압하여 경화성 혼합물을 입방체 코너 함몰 부로 밀어 넣는데, 경화된 올리고머 수지의 두께는 0.25mm로서 미세 구조 깊이 0.128mm의 2배이다. 실시예 21에서는, 폴리에스테르 시이트를 박리시킨 후, 자립성(自立性) 프레넬 렌즈를 얻기 위해 프레넬 렌즈 부재의 깊이를 실질적으로 초과하는 두께로 올리고머 수지 조성물을 도포한다.

미국 특허 제4,374,077호(Kerfeld)는, 구체적으로 말하자면, 전술한 미세 구조의 레이저 판독형 비디오 디스크와 같은 정보 전달 디스크에 관한 것이다. 케펠드(Kerfeld)는 이들 디스크는 중합된 괴체(塊體)가 부착되는 스탬퍼와 기판 사이에 침착시킬 수 있다. 광중합성 액체로 된 비이드(bead)나 웨이브(wave)를 가요성 기판 또는 가요성 스탬퍼와 이에 상응하는 광학 디스크 스탬퍼 또는 기판 사이로 이동시켜 그 스탬퍼에 상기 패턴을 채우고, 상기 스탬퍼 또는 기판을 통하여 조사(照射)시킴으로써 광중합성 괴체가 침착된다...물에 의해 얽여지는 기판에 의해 마스터 위로 액체 비이드를 전진 이동시키면, 몰드 내에 있던 거의 모든 공기가 제거되는 것으로 밝혀졌다. 비이드의 전연(前緣)은 기포(氣泡)를 파괴시켜 가스를 방출시키기 때문에, 마스터의 전진 이동 특성상, 공기의 재침착 현상을 일으키지 않고 공기를 포집하여 수송하는 경향이 있다...굴곡점이 앞으로 이동됨에 따라 비이드 형성 및 비이드 전개가 가능하도록 기판 또는 마스터가 충분히 굴곡될 수 있는 한, 그 기판 또는 마스터는 충분히 가요성이 있는 것이다(컬럼 2, 제3-68행)라고 기재하고 있다. 케펠드의 실시예에 사용된 기판은 폴리에스테르, 폴리(비닐 클로라이드)와 폴리(메틸 메타크릴레이트)등의 가요성 필름이다.

미국 특허 제4,414,316호(Conley)는 플라스틱 제품에 관한 것인데, 이 제품의 표면에는 프레넬 렌즈와 같은 비교적 커다란 미세 구조가 복제된다. 실시예 1 및 3에서, 폴리에스테르 필름은 렌즈 모양의 패턴에 대해 가압되고 폴리에스테르 필름을 통해 직접 자외선을 조사시킴으로써 경화되는 UV 경화성 수지로 피복되며, 수지는 몰딩 표면과 접촉한다. 제2도는 생산된 제품을 나타낸 것으로서, 경화된 올리고머 수지층의 두께(12)가 렌즈 모양의 성형품(13)의 깊이에 비해 크다는 것을 보여주고 있다. UV 경화성 수지는 바람직하게는 아크릴레이트 우레탄 폴리에스테르 올리고머이다. 또한, 미국 특허 제4,420,502호(Conley)를 참조하기 바란다.

본 발명은 깊이가 적어도 0.025mm 내지 약 0.5mm로 크고, 실용성이 있는 복수개의 불연속점을 포함하는 미세 구조 표면이 하나 이상 있는 복합 플라스틱 제품에 관한 것이다. 본 발명의 복합 플라스틱 제품은 비교적 큰 미세 구조(0.025mm 이상)를 갖는 현재 시판 중인 복제된 어떠한 열가소성 제품보다도 가요성과 인성이 우수한 것으로 여겨진다. 이 복합 플라스틱 제품은 위에서 인용한 종래 기술에서 설명한 복사선에 의해 경화된 제품에 비해 복제 충실도(fidelity)가 우수한 것으로 여겨진다.

본 명세서에 사용된 실용성이란 용어는 불연속점이 제품의 기능에 긍정적으로 기여한다는 것을 의미한다. 광학적으로 실용성이 있는 불연속점들은 광학 장치의 기능에 적극 기여한다. 광학적 불연속점을 갖는 장치의 대표적인 예로는 입방체 코너 반사 시이트재, 굴절 또는 회절 프레넬 렌즈 및 평면의 깎은 면들을 갖는 일련의 평행한 선형 프리즘들을 지닌 필름 등이 있으나 이것에만 국한되는 것은 아니다.

본 발명의 복합 플라스틱 제품은 깊이가 0.025mm 이상인 미세 구조가 일면에 있고 인성 및 가요성이 있는 기판인 것을 특징으로 하는데, 이 미세 구조는 경질 세그먼트와 연질 세그먼트를 갖는 가요성의 경화된 올리고머 수지로 이루어지며, 이 경화된 올리고머 수지는 실질적으로 복합체의 미세 구조 부분에만 국한된다. 본 명세서에 있어서, 인성 및 가요성이란 표현은, 상기 기판은 그 인장 강도가 약 1500MPa 이상이고, 파단을 일으키지 않고 3cm 미만의 반경까지 구부릴 수 있는 것을 의미한다. 일반적으로, 경화된 올리고머 수지(본 명세서에서는 중합된 수지라고 부를 때도 있음)는 가요성 기판(본 명세서에서는 예비 성형된 기판이라고 부를 때도 있음)의 TEC(열팽창 계수)보다 1.33 내지 6배 큰 열팽창 계수를 갖는다.

가요성 상태로 경화되는 유용한 올리고머 수지 조성물의 예로는 아크릴레이트, 에폭시 또는 우레탄을 주 성분으로 하는 물질이 있으나, 이것에만 국한되는 것은 아니며, 아크릴레이트를 주 성분으로 하는 물질이 바람직하다. 본 명세서에서 사용된 아크릴레이트란 용어에는 메타크릴레이트가 포함된다. 가요성 상태라 함은 두께가 0.25mm인 경화된 올리고머 수지 필름을 파단 없이 3cm 미만의 반경으로 구부릴 수 있는 것을 말한다.

- 또한, 본 발명은 신규한 미세 구조의 복합 플라스틱 제품을 제조하는 방법에 관한 것으로서, 그 방법은,
- (a) 경질 세그먼트와 연질 세그먼트를 갖는 일성분인, 무용매의, 복사선 중합성의 가요성 유기 올리고머 수지 조성물을 제조하는 단계와,
 - (b) 이 올리고머 수지 조성물을 마스터(master)의 공동(空洞)을 채우기에 충분한 양으로 마스터 네가티

브 미세 구조의 몰딩 표면에 침착시키는 단계와,

(c) 케펠드 특허에 기재된 바와 같이, 예비 성형된 기관, 마스터 또는 이 양자가 모두 가요성인 예비 성형된 기관과 마스터 사이에 상기 조성물로 된 비이드를 이동시켜 공동을 채우는 단계와,

(d) 상기 침착된 조성물을 조사(照射)하여 예비 성형된 기관과 중합된 올리고머 수지로 된 복합체를 제공하는 단계를 포함하고, 상기 예비 성형된 기관과 중합된 수지의 열팽창 계수(TEC)가 실질적으로 동일하지 않을 때에는, 경화 중의 온도가 최종 복합 플라스틱 제품의 통상의 사용 온도를 30°C 이상 초과하지 않도록 제한한다.

본 명세서에 사용된 최종 복합 플라스틱 제품의 통상의 사용 온도란 용어는 그 최종 복합체를 복합 플라스틱 제품의 통상의 용도에서 사용할 때 측정되는 정상 상태의 작업 온도를 의미한다.

마텐스 특허에 기재된 바와 같이, (a)단계의 올리고머 수지 조성물은 경질 세그먼트와 연질 세그먼트, 그리고 그 수지 조성물의 약 0.1 중량% 내지 0.5 중량%의 광개시제를 함유하는 일성분인, 무용매의, 복사선 부가 중합성의 가교성 유기 올리고머 조성물일 수 있다. 경질 세그먼트로서는 폴리우레탄이 좋고 연질 세그먼트로서는 폴리에스테르가 좋다.

상기(b)단계에서 침착된 반응성 올리고머 수지 조성물의 정도는 약 1,000 내지 5,000 cps의 범위 내에 있어야 한다. 이 범위보다 크면 기포가 포획될 수 있고, 수지는 마스터의 공동을 완전하게 채우지 못한다. 만약 상기 범위보다 낮은 정도를 얻고자 한다면, 올리고머 수지의 전체 당량 총량[반응성기(反應性基) 1 개당 총량]은 일반적으로 너무 낮아지게 되므로 경화된 올리고머 수지가 마스터 몰딩 표면을 제대로 복제하지 못할 정도로 경화와 동시에 수지가 수축되게 된다. 올리고머 수지의 정도는 2,000 내지 3,000cps인 것이 좋다. 이 양호한 범위 내에서는 올리고머 수지 조성물은 손으로 가압하는 것 이상의 압력을 적용하지 않고도 공동을 완전히 채울 수 있어야 한다. 그러나, 공동이 이외로 깊거나 좁은 경우에는, 정도를 약 2,000cps 이하로 감소시키는 것이 바람직한데, 그 까닭은 다소의 수축이 공동을 완전히 채우지 못하는 것보다는 낫기 때문이다.

소정의 정도를 얻으려면, 대개의 올리고머 수지 조성물에 반응성 단량체를 포함시키는 것이 필요하다. 올리고머 수지 조성물이 아크릴레이트를 주성분으로 하는 경우, 반응성 단량체는 알킬 아크릴레이트 또는 전술한 마텐스 특허에 기재되어 있는 것과 같은 에틸렌계 불포화 단량체일 수 있다. 올리고머와 단량체의 상대적인 양은 경화시 과도하게 수축하지 않도록 조성물의 전체 당량 총량을 낮지 않게 조절해야 한다.

상기 (b)단계에서는, 충분한 압력을 가하여 공동을 넘는 수지 두께가 공동 깊이의 약 20% 이하, 바람직하게는 약 10% 이하가 되도록 과량의 수지를 제거하여야 한다. 최소의 수지 두께를 유지함으로써, 경화 중의 열상승을 최소로 유지할 수 있다. 상기 (b)단계 후에 잔류하는 올리고머 수지 조성물의 양이 공동을 채우기에 충분한 양보다 실질적으로 많으면(예를 들면, 공동 깊이의 20% 이상 공동을 덮으면), 그 결과 생기는 복합 플라스틱 제품은 마스터 성형 표면을 제대로 복제하지 못한다. 또한, 올리고머 수지는 기관 재료보다 훨씬 비싸므로, 올리고머 수지 조성물의 양이 더 많으면 비경제적이다.

폴리카보네이트 필름은 경제적이며, 광학적으로 투명하고, 양호한 인장 강도를 가지므로, 상기 c)단계에서 사용하기에 바람직한 기관이다. 그 두께가 약 0.1~1.2mm일 때, 경질의 마스터 네가티브 몰딩 표면을 가로질러 올리고머 조성물로 된 비이드를 이동시키기에 충분한 강도 및 가요성을 갖는다.

폴리카보네이트 외에도, 본 발명에 의한 미세 구조의 복합 플라스틱 제품에 유용한 기관으로서 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트, 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트, 폴리(에테르 설펜), 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리우레탄, 폴리에스테르, 폴리(비닐 클로라이드), 유리, 금속 및 종이를 들 수 있다. 올리고머 수지에 대한 접착성을 증진시키기 위해 이들 기관 표면은 전처리할 수 있다.

상기 (d)단계 중, 경화원(硬化源)으로부터 나오는 열과 반응열은 경화가 완결되기 전에 올리고머 수지 조성물, 기관 및 마스터의 온도를 상승시키는 원인이 된다. 복합 플라스틱 제품의 경화된 올리고머 수지와 기관을 마스터로부터 제거하여 주위 온도로 냉각시키면, 이들의 각 TEC에 따라서 수축한다. 상기 (d)단계 중에는 온도 상승이 있으나, 기관과 올리고머 수지의 TEC가 동일하다면, 대칭 수축이 발생하게 되어 복제 충실도가 보존된다. 경화된 올리고머 수지와 기관의 TEC가 유사하지 않을 경우, 냉각시 복합체의 비대칭 수축이 일어난다. 이와 같은 비대칭 수축으로 인해 미세 구조 패턴에 변형이 일어나 복제 충실도가 불량하게 된다. 약간의 변형과 불량한 복제 충실도는 기계적 용도에서는 용인될 수 있으나, 복합 플라스틱 제품이 광학적으로 실용성이 있는 불연속성을 갖는 경우에는 용인되기 어렵다.

불행하게도, 본 발명의 광학적으로 유용한 복합체를 제조할 때 완벽하게 TEC를 조화시키는 것이 현재로서는 불가능하다. 광학적으로 유용한 것으로 알려진 기관은 실온 이상의 하나의 T_g 와 약 $0.1 \sim 1 \times 10^{-4}$ mm/mm/°C(이론치)의 TEC 또는 $0.3 \sim 1 \times 5 \times 10^{-4}$ mm/mm/°C(실측치)의 TEC를 갖는 유리질 열가소성 중합체이다. 경화되어 가요성 상태로 되고 본 발명의 광학적 복합체를 생성하는 데 유용한 것으로 알려져 있는 복사선 중합성 올리고머 수지는 (중합되었을 때), 실온 이하의 하나 이상의 T_g 와 약 $2 \sim 3 \times 10^{-4}$ mm/mm/°C의 TEC(실측치)를 갖는다. 두께가 0.05 내지 0.5mm이고, 너비가 3mm 및 길이가 9~13mm인 시료 스트립 재료를 사용하여 수정된 ASTM 696에 따라서 TEC를 실험적으로 측정하였다. 열기계 분석기(Perkin-Elmer TMA)를 그 TEC 측정에 사용하였다. 이 분석기는 프로그래밍 가능한 기욕조(氣浴槽; air bath)에서 20~80°C의 온도 범위에 걸쳐 확장 방식(extension mode)으로 동작시켰다. TEC의 이론치와 실측치간의 차이는 종래 기술에서 공지되어 있는 것이고, 시료의 배향도, 시료의 결정도 및 시료가 필름으로부터 절단될 때 일어나는 기계 방향 또는 교차-기계 방향으로부터의 편차의 변화와 상관될 수 있다. 공정의 온도 상승을 최소화하는 데 주의를 기울이지 않으면, 기관과 중합된 수지간의 TEC 차이로 인해 미세 구조가 변형되며 복합체의 광학적 성능이 저하되게 된다.

상기 (d)단계의 온도는 광학적으로 유용한 본 발명의 최종 복합 제품의 통상의 사용 온도를 30°C 이상 넘지 않거나, 바람직하게는 10°C 이상 넘지 않아야 한다. 이 온도는 대부분의 용도에서 경화 중의 최대

온도 50℃에 상응하는 것이다.

올리고머 수지 조성물이 복사선에 의해 중합될 때, 온도는 여러 가지 방법, 예를 들면 열 필터(heat filter)에 복사선을 통과시키거나, 경화 수지에 인접한 공기를 냉각시키거나, 적합한 열교환 매체로 모울드를 냉각시키거나, 주형에 도포하기 전에 올리고머 수지 조성물을 냉각시키거나, 복사선의 세기를 조절하거나, 화학선을 사용하는 경우 광개시제의 양을 제한함으로써 조절될 수 있다.

화학선을 사용할 때, 광개시제의 양은 수지 조성물의 0.5 중량% 정도인 것이 좋다. 한편, 광개시제의 양이 수지 조성물의 0.1 중량% 미만일 때, 중합 반응은 비경제적으로 느린 속도로 진행될 수 있다. 화학선이 자외선일 때, 바람직한 광개시제는 시판 중인 화합물인 1-히드록시시클로헥실 아세토페논(Ciba-Geigy사에서 시판 중인 고체인 Irgacure 184) 및 2-히드록시-2-메틸프로피오페논(EM Industries사에서 시판 중인 액체인 Darocur 1173) 등과 같은 아세토페논의 유도체를 들 수 있다.

복사선의 세기는 경제적인 빠른 생성 속도로 올리고머 수지 조성물을 완전히 경화시킬 수 있는 범위로 선택되어야 한다. 미세 구조의 깊이가 0.025mm에 가까우면, 올리고머 수지 조성물의 온도를 50℃ 이하로 유지하면서 약 1초 내에 완전히 경화시킬 수 있다. 미세 구조가 더 깊으면, 온도를 소정의 낮은 온도로 유지하기 위하여 노출 시간이 더 길어져야 한다; 약 0.5mm의 깊이에 대하여 약 10초간 노출시킨다.

올리고머 수지 조성물을 냉각시킴으로써, 공정 온도를 조절하는 경우에는, 그 조성물의 정도가 증가되어 너무 높아지므로, 그것을 마스터에 이송시키기가 어려워지게 된다. 마스터를 냉각된 열교환 유체와 접촉시키는 것과 같은 방식으로 마스터 모듈딩 표면의 온도를 낮추게 되면, 일반적으로 중합 수지의 점착성은 너무 높게 증가하게 되므로, 중합 수지를 마스터로부터(특히, 모듈드가 금속인 경우) 깨끗하게 제거하지 못할 수도 있다. 표면 에너지가 33 dyne/cm 이하인 열가소성 마스터를 사용하면 박리가 더욱 용이해진다.

이상 설명한 본 발명에 유용한 바람직한 마스터는 경화 조건에 안정한 열가소성 수지 시이트이며, 니켈 도금된 구리 또는 청동과 같은 금속 마스터 도구(master tool)에 의해 엠보싱된다. 이러한 열가소성 마스터는 비교적 저렴하며, 닳아서 못쓰게 되기까지 본 발명의 복합 플라스틱 제품을 수천 개 제작할 수 있다.

상기 열가소성 마스터를 복사선 투과성 열가소성 재료로 만들 경우, 반응성 올리고머 수지는 그 마스터를 통해 조사하여 경화시킬 수 있다. 이와 같이 복사선 투과성 마스터를 사용하는 경우, 본 발명의 복합 플라스틱 제품에 사용된 기판은 불투명하게 할 수 있으며, 예컨대 반사성 금속이나 기타 재료로 피복하거나 또는 장식물을 프린팅하거나 또는 안료 또는 염료에 침지시킬 수 있다. 기판의 두께는 임의로 할 수 있다. 열가소성 마스터는 기판을 가로질러 올리고머 조성물로 된 비이드를 이동시키기에 충분한 밀도와 가요성을 가질 수 있으므로, 그 기판 역시 경질일 수 있다.

마스터를 폴리올레핀과 같은 복사선 투과성 열가소성 수지로 제조할 경우, 기판의 양면이 미세 구조인 복합 플라스틱 제품을 제조할 수 있다.

열가소성 수지로 마스터를 제조함으로써, 그 마스터의 표면 에너지가 낮아져 경화된 올리고머 수지로부터 잘 박리된다. 마스터 표면과 경화된 올리고머 수지 표면간의 표면 에너지 차이가 클 때 박리가 확실하게 이루어지는데, 경화된 올리고머 수지의 표면 에너지는 일반적으로 약 40 내지 약 41 dyne/cm이다. 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌 각각의 표면 에너지는 약 30 dyne/cm 내지 약 31 dyne/cm이므로, 이 경우 경화된 올리고머 수지는 용이하게 박리된다. 그러나, 폴리프로필렌이 코로나 처리되면, 이것의 표면 에너지는 약 44 dyne/cm로 증가하므로, 모듈딩 마스터로 사용하기에는 부적합하지만, 신규한 미세 구조의 복합 플라스틱 제품의 기판으로서 매우 적합하다. 폴리(비닐 클로라이드) 및 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트는 표면 에너지가 약 39 내지 약 42 dyne/cm로서 경화된 미세 구조와 잘 결합하지만 박리제 없이 마스터 모듈딩 표면으로 사용할 수는 없다. 폴리올레핀류는 폴리(비닐)클로라이드 및 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트보다 자외선을 더 투과시키며, 자외선에 안정하다.

마스터로 사용되는 특히 바람직한 재료는 폴리에틸렌과 폴리프로필렌의 적층재료로서, 폴리에틸렌의 연화점 이상 그리고 폴리프로필렌의 연화점 이하 온도에서 금속성 마스터 도구와의 접촉시 폴리에틸렌층이 엠보싱된다. 그 적층 재료의 폴리프로필렌층은 경질의 마스터 네가티브 모듈딩 표면을 가로질러 올리고머 조성물로 된 비이드를 이동시키는데 요구되는 충분한 강도와 가요성을 갖는다. 폴리에틸렌층은 T_g 및 용융 온도가 낮으므로 원래의 마스터 도구를 용이하게 복제할 수 있다.

본 발명의 복합 플라스틱 제품은 총내부 반사 필름(total internal reflecting film : TIRF)을 이루도록 선형 프리즘 미세 구조를 나타낼 수 있다. 바람직한 TIRF는 폴리카보네이트 기판의 두께가 약 0.1~약 0.25mm이고, 미세 구조의 깊이가 0.05~0.2mm인 것이다. 이러한 TIRF를 감아 올리면 깨지거나 부서지는 일이 없이 직경이 2~3cm인 광 파이프(light pipe)를 형성할 수 있다. 이와는 대조적으로, 일면이 선형 프리즘 미세 구조인 폴리카보네이트 필름으로 제조된 선형 기술의 TIRF는 깨지거나 부서지는 일이 없이 직경 약 7.5cm 미만으로 감아 올릴 수 없다. 광파이프에 적합한 미세 구조는 문헌[SPIE Proceedings, 692권, 235면(1986)]에 기재되어 있다.

본 발명의 플라스틱 제품으로서는 입방체 코너 역반사기, 프레넬 렌즈 및 기타 렌즈형 미세 구조가 있다.

[T 시험치]

TIRF의 광학 특성은 공간 필터, 빔 익스팬더(beam expander) 및 콜리메이터(collimator)가 구비된 레이저(Spectra-Physics Inc. 모델 117A)가 내장된 장치로 측정할 수 있다. 두 개의 조리개를 각각 레이저로부터 18cm 및 38cm 떨어진 곳에 놓고, 개구부의 직경이 6.35cm인 환형의 시료 홀더는 레이저로부터 84cm 되는 곳에 두었다. 그 시료 홀더 바로 뒤에 구경 1cm의 구면(球面)과 Labsphere ML-400 복사계가 일체로 되어 있는 장치를 배치하였다. 조리개를 사용하여 상기 구경을 통해 레이저 초점을 맞추어 시료 홀더에 장착된 검은 색 표면에 직경 약 3mm의 선명한 광 서클(light circle)을 얻었다. 시료가 없을 때의 광원 세기의 측정치는 100%로 취한다. 이어서, 시험하고자 하는 TIRF를 시료 홀더에 장착하고 그 평평한 표면

이 레이저에 면하게 하고 그 표면의 홈(grooves)을 수직으로 확장시킨다. 특별한 언급이 없는 한, T 시험치는 k상온(常溫)에서 측정된다. 이어서, 시료 홀더의 프레임을 광선에 닿지 않도록 하면서, 직경 5cm의 영역내의 TIRF상에 있는 12~15개의 상이한 지점에서 판독한다. 판독치를 평균하여 100을 곱하면 투과율을 얻게 되는데, 이것이 TIRF 시료의 T 시험치이다. T 시험치가 5% 이하이면, TIRF는 거의 완전히 내부 반사한다는 것을 나타낸다.

[간섭도 측정법에 의한 외변의 곡률 시험(곡선치)]

TIRF의 각 홈의 면에 대한 검토는 단색 광원을 사용하여 현미경 내에서의 반사율 간섭도 측정법에 의하여 행할 수 있다. 간섭계를 적당히 조절함으로써, 시야에는 홈의 방향에 대하여 명목상 수직 배열되고 균등한 간격으로 번갈아 있는 다수의 어둡고 밝은 외변[外邊; fringe]이 나타난다. 어두운 외변간의 반복 거리는 광원의 파장의 1/2과 일치한다. 홈의 면이 완전하게 편평하다면 외변은 직선으로 된다. 홈의 면이, 예컨대 복제층의 변형 때문에 편평하지 않다면, 외변은 만곡되게 된다. 간섭도의 사진으로부터 만곡량을 측정하여 외변간의 간격과 비교할 수 있다. 이어서, 그 만곡률은 일직선에서 벗어난 파장의 수[즉, 곡선치(Curve Value)]로 표현할 수 있다. 이 곡선치는 홈의 면의 편평함으로부터 벗어난 파장수에 직접 부합된다.

본 발명은 도면을 참조하여 쉽게 이해될 수 있다. 제1도는 본 발명의 미세구조의 복합 플라스틱 제품을 제조하는 방법을 개략적으로 나타낸 것이다.

제1도에서, 상면에 홈(14)이 형성되어 있는 TIRF 마스터(10)는 평편한 테이블(12)위에 놓여 있다. UV 경화성 수지(16)로 된 비이드는 상기 각 홈(14)을 채우기에 충분한 양으로 홈 하나의 연부(18)를 지나 침착되어 있다. 클램프(20)는 가요성의 투과성 플라스틱 필름(22)의 한쪽 연부를 따라 고정되어 있으며, 플라스틱 필름의 반대쪽 연부(24)는 상기 비이드 위에 놓이는데, 이것은 상기 홈의 연부(18)를 약간 지나 신장되어 있다. 경질 고무 로울러(26)를 플라스틱 필름(22)의 반대쪽 연부(24)와 접촉시키고, 플라스틱 필름을 가로질러 굴리면, 수지(16)로 된 비이드가 밀려나 홈(14)을 메꾸게 된다. 이어서, 상기 UV 경화성 수지(16)를 플라스틱 필름(22)을 통해 자외선에 노출시켜 경화시킨 다음, 클램프(20)를 열고, 그 결과 생긴 미세 구조의 복합 플라스틱 제품을 마스터(10)로부터 박리시킴으로써 그 마스터를 재사용할 수 있게 된다.

이하의 실시예에서 모든 부는 중량에 기준한 것이다.

[실시예 1]

이하의 성분들을 함께 혼합하여 점도가 1600 cps인 액체 UV 경화성 올리고머 수지 조성물을 제조하였다.

| 반응물 | 부 |
|--------------------------|------|
| 말단이 아크릴레이트로 보호된 폴리카프롤락톤 | |
| 우레탄 올리고머 | 54.3 |
| N-비닐 피롤리돈 | 16.3 |
| [(2-에톡시)-2-에톡시]에틸 아크릴레이트 | 11.3 |
| 1,6-헥산디올 디아크릴레이트 | 5.7 |
| N-(이소부톡시 메틸)아크릴아미드 | 11.1 |
| 3급 아민 혼합물("Tinuvin" 292) | 1.0 |
| 1-히드록시시클로헥실 아세토페논 | 0.25 |

1.5 몰의 디올 외에 0.75 몰의 폴리카프롤락톤 트리올(Niax PCP-310)을 사용하고 메타크릴레이트 대신 2-히드록시에틸 아크릴레이트를 사용하는 것을 제외하고는, 마르텐 특허의 실시예 1~6에 기재된 방법에 따라 말단이 아크릴레이트로 보호된 폴리카프롤락톤 우레탄 올리고머를 제조하였다.

마스터 네가티브 모울딩 표면으로서 폴리에틸렌(0.375mm)과 폴리프로필렌(1.0mm)으로 된 적층 재료를 사용하였으며, 이것의 폴리에틸렌 표면을 니켈 도금한 구리 마스터 도구로 엠보싱하여 깊이 0.175mm 및 피크간 거리 0.35mm의 선형 프리즘의 총내부 반사 패턴을 얻었다.

도면에서 도시되어 있는 바와 같이, 액체 UV 경화성 올리고머 수지 조성물을 모울딩 표면의 한쪽 연부를 따라 쏟아 붓는 다음, 두께가 0.25mm인 폴리카보네이트 필름을 그 위에 덮었다. 이어서, 고무 로울러를 사용하여, 프리즘의 피크 위에 약 0.025mm의 두께를 남기면서 과량의 올리고머 수지 조성물을 압착하여 짜냈다. 이것을 침착된 올리고머 수지 조성물의 표면으로부터 4cm의 거리에 배치된 350~380mm, 200 watt/아크 선형 인치(82 watt/아크 선형 cm)의 중간 압력 수은 램프(UVEXS 모델 LCU 750 UV 프로세서)하에서 3회 통과시켜 폴리카보네이트 기판을 통해 조사시켰다. 이와 같이 함으로써 총 5초간의 노출이 행해지는데, 이것은 약 200 내지 약 400 mJ/cm²의 조사량에 해당하는 것이다.

이와 같이 하여 얻은 미세 구조의 복합 TIRF를 마스터 모울딩 표면으로부터 박리시켰다. 이것의 T 시험치는 3.5%이었다. 이것을 사용하여 2 조각을 로울링하고 이들을 접촉된 관계로 각 변이 4.4cm 이고 길이가 약 63cm인 장방형 봉입체에 삽입시켜 광 파이프를 제조하였다. 봉입체의 3개의 면은 안료로 착색된 폴리(메틸 메타크릴레이트) 수지이고, 제4면은 폴리카보네이트 산란 필름이다. 봉입체의 한 쪽 단부에는 거울이 있고, 다른 쪽 단부에는 작은 시준 광원이 있다. 광원을 지지하는 봉입체의 단부로부터 연장되어

있는 산란 필름 중 약 9.5cm는 검정색 테이프로 덮여 있으므로, 광의 세기 측정은 산란 필름의 나머지를 따라서 가능하다. 광측정치는 표 1에 수록되어 있는데, 이들은 광원으로부터 35.1cm의 거리에서 시작하여 산란 필름의 길이를 따라 2.5cm 간격으로 판독한 값이다. 시험 지점 11은 광원으로부터 60.5cm 또는 거울로부터 2.5cm 떨어져 있다. 시험 지점 9와 10에서의 높은 수치는 두 개의 조각이 시험 지점 9와 10 사이에서는 서로에 대하여 접촉해 있기 때문이다. 표 1은 초기 시험 데이터 뿐만 아니라 TIRF가 제조된 후 약 30일 경과 후에 얻어진 데이터를 요약한 것이다.

[표 1]

| 시험지점 | 광측정계 눈금 | |
|------|---------|-------|
| | 초기 | 30일 후 |
| 1 | 216 | 217 |
| 2 | 206 | 204 |
| 3 | 204 | 197 |
| 4 | 196 | 196 |
| 5 | 193 | 198 |
| 6 | 194 | 199 |
| 7 | 200 | 205 |
| 8 | 210 | 215 |
| 9 | 245 | 258 |
| 10 | 243 | 250 |
| 11 | 191 | 198 |

비교용으로, 마스터 모울딩 표면의 피크들이 올리고머 수지 조성물로 0.075mm 덮이게 하는 것을 제외하고는, 실시예 1의 방법과 동일한 방법으로 미세 구조의 플라스틱 제품을 제조하였다. 이것의 T 시험치는 6.8%인데, 이것은 침착된 올리고머 수지 조성물을 마스터 모울딩 표면의 공동을 채우기에만 충분한 양으로 제한하는 것이 중요하다는 것을 나타낸다.

[실시예 2]

이하의 성분들을 혼합하여 점도가 1720 cps인 액체 UV 경화성 올리고머 수지 조성물을 제조하였다.

| 반응물 | 중량부 |
|-------------------|------|
| 실시예 1의 올리고머 | 70.8 |
| 이소옥틸아크릴레이트 | 22.9 |
| 1,6-헥산디올디아크릴레이트 | 6.0 |
| 1-히드록시시클로헥실 아세토페논 | 0.25 |

폴리올레핀 마스터가 깊이 0.088mm 및 피크간 거리 0.175mm의 선형 프리즘 패턴을 가지며, 폴리카보네이트 기판 필름의 두께가 0.125mm인 것을 제외하고는, 상기 올리고머 수지 조성물을 실시예 1에서와 같이 사용하여 복합 TIRF 플라스틱 제품을 제조하였다. 여기서 얻은 복합 TIRF는 T 시험치가 3.7%이었다.

[실시예 3]

투명한 기판 필름이 0.25mm 폴리에테르설폰인 것을 제외하고는, 실시예 2와 동일한 UV 경화성 올리고머 수지 조성물과 폴리올레핀 마스터를 사용하여 복합 TIRF 플라스틱 제품을 제조하였다. 형성된 복합 TIRF는 177°C에서 1시간 동안 가열한 후에도 변형의 징후를 보이지 않았다. 비교용으로, 동일한 방법으로 가열했을 때의 실시예 2의 복합 TIRF는 변형을 일으켰다.

[실시예 4]

기판이 크래프트지(kraft paper)(두께 0.2mm)이고, 이것의 일면이 UV 경화성 수지에 알루미늄 증착에 의하여 피복되어 있는 것이라는 점을 제외하고는, 실시예 2의 UV 경화성 올리고머 수지 조성물 및 폴리올레핀 마스터를 사용하여 복합 TIRF 플라스틱 제품을 마련하였다. 이어서, 그 수지를 폴리올레핀 마스터를 통해 조사하여 경화시켰다. 제조된 복합 TIRF는 일체성이 양호하고, 마스터로부터 쉽게 분리되었다.

본 실시예는 불투명한 기판을 간단하고도 경제적인 방법에 의해 투명한 미세 구조 바로 위에 배치할 수 있는 방법을 보여주고 있다.

[실시예 5]

폴리에틸렌/폴리프로필렌(0.375mm/1.0mm) 시이트의 폴리에틸렌 면을 니켈 도금된 구리 마스터 도구로 가열 엠보싱하여 깊이가 0.025~0.125mm인 프레벨 패턴의 네가티브 모울딩 표면을 마련하였다. 실시예 2의 UV 경화성 올리고머 수지 조성물 및 폴리카보네이트 기판 필름(0.25mm)을 사용하여, 실시예 1의 방법을

로 복합 플라스틱 프레넬 렌즈를 제조하였다.

[실시예 6]

실시예 2의 UV 경화성 올리고머 수지 조성물 및 폴리올레핀 마스터를 실시예 2에서와 같이 사용하여 복합 TIRF 플라스틱 제품을 제조하였다. 이어서, 이 제품의 편평한 면을 동일한 수지 및 동일한 마스터를 사용하는 제2의 TIRF 표면을 형성하기 위한 기판으로서 사용한 다음, 마스터를 통해 자외선 조사하였다. 형성된 복합 플라스틱 제품은 폴리카보네이트 필름(0.25mm)의 양면에 동일한 미세 구조를 가지며, 한쪽 면에 있는 선형 홈은 다른 면에 있는 홈에 대해 직각으로 확장되어 있다.

[실시예 7]

이하의 성분을 혼합하여 점도가 2400 cps인 액체 UV 경화성 올리고머 수지 조성물을 제조하였다.

| 반응물 | 중량부 |
|---|------|
| 20% 프로폭실화 네오펜틸글리콜 디아크릴레이트를 함유하고, 말단이 아크릴레이트로 보호된 우레탄 올리고머 ("Photomer" 6827, Henkel Corp 제품) | 78.1 |
| 이소옥틸 아크릴레이트 | 21.6 |
| 1-히드록시시클로헥실 아세토페논 | 0.25 |

실시예 1 기재의 마스터와 방법에 따라, 복합 TIRF 플라스틱 제품을 제조하였는데, 이 제품의 T 시험치는 2.7%이었다.

[실시예 8 내지 13]

이하의 물질들을 함께 혼합하여 액체 UV 경화성 올리고머 수지 조성물을 제조하였다.

| 반응물 | 중량부 |
|--|-----|
| 폴리에테르 우레탄 아크릴레이트 올리고머 ("Ebecryl" 4826, Radcure Specialties, Inc.에서 시판) | 75 |
| 네오펜틸글리콜 프로폭실레이트 디아크릴레이트 ("Photomer" 4127) | 25 |
| 2-히드록시-2-메틸 프로퍼오페논 | 0.5 |

실시예 1의 마스터 모울드와 치수가 동일한 금속 마스터 모울드를 사용하는 것을 제외하고는, 전술한 올리고머 수지 조성물로 실시예 1의 방법에 따라 복합 TIRF 플라스틱 제품을 제조하였는데, 기판은 0.0175 mm 이축(二軸) 배향된 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 필름이며, 마스터 모울드 대신 기판을 통해 조사하여 올리고머 조성물을 경화시켰다. 경화는 400 mJ/cm²의 UV 조사량으로 조사함으로써 행하고, 과량의 수지(패턴 깊이의 퍼센트로 나타냄)는 표 2에 수록하였다. 미경화 TIRF 샌드위치 구조물을 두께 0.64cm의 알루미늄 판에 올려놓고, 상기 어셈블리를 경화 전 표 2에 초기온도로 표시된 온도로 평형화하여 경화 중의 온도의 영향을 검사하는데 사용하였다. 또한, 상기 어셈블리가 UV 처리 장치를 나올 때 그 어셈블리 온도도 검사하였다. 형성된 미세 구조의 복합 TIRF 플라스틱 제품을 기판이 손상되지 않도록 마스터 모울딩 표면으로부터 박리 제거한 후, T 시험치 및 간섭도 측정법에 의한 외변 만곡률 시험(이 결과는 이하의 표에서 곡선치라 부름)에 의해 복제 충실도를 측정하였다.

[표 2]

| 실시예 | 과량의 수지 두께 | 초기 온도(°C) | 배출 온도(°C) | 초기 T 시험치(%) | 초기 곡선치 |
|-----|-----------|-----------|-----------|-------------|--------|
| 8 | 28% | 0 | 13 | 2.24 | 0.28 |
| 9 | 14~28% | 0 | 14 | 2.58 | 0.13 |
| 10 | 21% | 35 | 38 | 3.07 | 0.86 |
| 11 | 14% | 35 | 44 | 2.55 | 1.35 |
| 12 | 21% | 70 | 67 | 5.48 | 1.52 |
| 13 | 14% | 70 | 70 | 5.33 | 1.82 |

이어서, 실시예 8~13의 복합체들을 70℃에서 숙성시킨 다음, 각각 240 시간 및 480 시간 숙성 후, T 시험 및 곡선치에 대한 간섭도 측정법에 의한 시험을 반복 시행하였다. 이들 시험 결과는 표 3에 나타내었다.

[표 3]

| 실시예 | 240 시간 후 T 시험치(%) | 240 시간 후 곡선치 | 480 시간 후 T 시험치(%) | 480 시간 후 곡선치 |
|-----|-------------------|--------------|-------------------|--------------|
| 8 | 1.71 | 0.15 | 2.10 | 0.12 |
| 9 | 2.13 | 0.10 | 2.43 | 0.08 |
| 10 | 2.99 | 0.86 | 3.59 | 0.83 |
| 11 | 2.52 | 1.04 | 3.41 | 1.05 |
| 12 | 4.88 | 1.52 | 6.31 | 1.75 |
| 13 | 4.85 | 1.50 | 6.36 | 1.83 |

표 2와 3의 데이터에 의하면, 높은 온도에서 경화된 TIRF 제품이 높은 T 시험치와 높은 곡선치를 나타낸다는 사실을 보여주고 있는데, 이는 복제 충실도가 열악하다는 것을 가르키는 것이다.

[실시예 14 내지 19]

이하의 물질들을 함께 혼합하여 액체 UV 경화성 올리고머 수지 조성물을 제조하였다.

| 반응물 | 중량부 |
|---|-----|
| 폴리에스테르 우레탄 아크릴레이트 올리고머 ("Ebecryl" 4826) | 35 |
| 폴리에스테르 우레탄 아크릴레이트 올리고머 ("Photomer" 6019) | 50 |
| 네오펜틸글리콜 프로폭실레이트 디아크릴레이트 ("Photomer" 4127) | 15 |
| 2-히드록시-2-메틸 프로피오페논 | 0.5 |

실시예 8~13의 절차를 따라 미세 구조의 복합 TIRF 플라스틱 제품을 제조하였고, 하기 표 4에 수록한 바와 같이 이 제품의 충실도를 시험하였다.

[표 4]

| 실시예 | 수지 두께 | 초기 온도(℃) | 배출 온도(℃) | 초기 T 시험치(%) | 초기 곡선치 |
|-----|-------|----------|----------|-------------|--------|
| 14 | 70% | 1 | 16 | 2.03 | 0.08 |
| 15 | 126% | 0 | 13 | 1.83 | 0.83 |
| 16 | 98% | 35 | 45 | 3.01 | 1.10 |
| 17 | 126% | 36 | 45 | 2.68 | 1.14 |
| 18 | 56% | 70 | 72 | 5.16 | 1.94 |
| 19 | 84% | 69 | 70 | 4.75 | 2.39 |

이어서, 실시예 14~19의 복합체를 70℃에서 숙성한 다음 240 시간 및 480 시간 숙성한 후에 T 시험치와 간섭도를 측정하였다. 이들 시험 결과는 하기 표 5에 수록하였다.

[표 5]

| 실시예 | 240 시간 후 T 시험치(%) | 240 시간 후 곡선치 | 480 시간 후 T 시험치(%) | 480 시간 후 곡선치 |
|-----|----------------------|-----------------|----------------------|-----------------|
| 14 | 3.02 | 0.96 | 4.14 | 1.03 |
| 15 | 2.77 | 1.01 | 3.74 | 0.9 |
| 16 | 3.91 | 2.35 | 5.05 | 1.76 |
| 17 | 3.77 | 1.99 | 5.18 | 1.55 |
| 18 | 5.99 | 2.59 | 7.05 | 2.22 |
| 19 | 5.47 | 2.66 | 7.10 | 3.27 |

상기 표 4 및 표 5의 데이터와 표 2 및 표 3의 데이터를 비교한 결과, 약 14% 내지 약 130%의 과량의 수지 범위 내에서, 올리고머 수지 조성물을 고온에서 경화시키면 불량한 복제 충실도를 나타낸다는 것을 알았다. 또한, 실질적으로 20% 이상 과량의 수지로 제조한 실시예 14~19의 시료에 대한 T 시험치 및 곡선치는 이보다 훨씬 적은 과량의 수지로 제조된 실시예 8~13의 시료에 대한 값보다 높다는 것에 주목해야 한다.

[실시예 20]

480 시간 숙성 후 실시예 8, 10 및 12의 TIRF 시료를 각각 T 시험장치에 올려놓은 다음, 그 시료를 약 90°C의 온도까지 교대로 가열하여 냉각시킨 경우의 각 시료의 T 시험치를 측정하였다. 온도가 변화할 때마다 그 온도를 안정화시킨 후 그 온도에서의 T 시험치를 기록하였다. 시판 중인 아크릴계 TIRF 제품[스코치(Scotch) 상표의 광학 조명 필름, Prod. #2300, 3M으로부터 구매 가능] 또는 유사한 조건하에서의 T 시험치를 측정하였다. 그 결과를 하기 6에 수록하였다.

[표 6]

| 실시예 | 초기 T 시험치(%) | 가열 T 시험치(%) | 냉각 T 시험치(%) | 재가열 T 시험치(%) | 재냉각 T 시험치(%) |
|-------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|
| 8 | 2.30 | 2.08 | 2.28 | 2.05 | 2.28 |
| 10 | 3.65 | 1.95 | 3.62 | 1.84 | 3.62 |
| 12 | 7.17 | 4.23 | 7.26 | 4.03 | 7.15 |
| 시판용 TIRF | 0.98 | 1.26 | 1.00 | 1.30 | 1.00 |

표 6의 데이터는 실시예 8, 10 및 12의 TIRF 제품들은 필름이 가열될 때 T 시험치가 감소된다는 것을 나타내는데, 이는 필름이 온도가 반응성 올리고머 수지 조성물이 경화되는 온도에 근접했을 때 필름 내의 응력이 완화된다는 것을 가리키는 것이다. 이 특성은 가열시 높은 T 시험치를 나타내는 시판용 TIRF 제품과 대조된다.

[실시예 21]

이하의 물질들을 함께 혼합함으로써 액체 UV 경화성 올리고머 조성물을 제조하였다.

| 반응물 | 중량부 |
|--|-----|
| 폴리에테르 우레탄 아크릴레이트 올리고머 ("Ebecryl" 4826) | 40 |
| 폴리에테르 우레탄 아크릴레이트 올리고머 ("Photomer" 6008) | 40 |
| 네오펜틸글리콜 프로폭실레이트 디아크릴레이트 ("Photomer" 4127) | 20 |
| 2-히드록시-2-메틸 프로피오페논 | 0.5 |

65~70°C에서 상기 올리고머 수지 조성물을 회전하는 원통형 금속제 모듈드에 침착시켰다. 이 모듈드는 원주 방향으로 진행되는 홈이 배열된 깊이 0.178mm의 TIRF 패턴을 갖는다. 실린더가 회전함에 따라 수지

에 대해 폴리카보네이트 기판은 TIRF 패턴 위에 약 0.25mm의 과량의 수지를 남기기에 충분한 압력하에서 경질 고무 로울러로 압착하였다. 상기 실린더의 회전에 의하여 미경화 복합체가 중간 압력의 자외선 램프의 बैं크(bank)를 지나는 미경화 올리고머 수지 조성물을 400~600 mJ/cm²의 UV 조사량에 노출시켜서 연속적인 TIRF 제품을 제조하였다. 원통형 금속제 모듈드의 온도를 순환되는 열교환 오일을 사용하여 다양한 온도로 조절하여 경화 온도를 조절하였다. 다양한 온도에서 경화시킨 TIRF 제품에 대한 T 시험치를 표 7에 수록하였다.

[표 7]

| 경화 온도(℃) | T 시험치 |
|----------|-------|
| 65 | 3.0 |
| 55 | 2.5 |
| 40 | 2.1 |

이 실시예에는 연속 공정에서의 저온 경화 온도는 회분식 공정에서 관찰되는 것과 유사한 방법으로 복제 충실도를 개선시킨다는 것을 나타낸다.

[실시예 22]

65℃에서 경화시킨 실시예 21의 TIRF 제품을 길이 약 50cm 및 2개의 상이한 직경의 관으로 형성하고, 관의 광선 전달량을 측정하였다. 광선 전달량을 측정하기 위해 사용된 방법은 하기 (a) 내지 (c) 단계를 포함한다.

(a) T 시험치를 측정하는 방법(다만, 개구는 약 9cm임)에 있어서, 전술한 일체형의 구면/복사계 장치를 사용하여 시료 시험관을 장착하지 않았을 때의 광원 세기를 측정하는 단계.

(b) 시험관의 일단에는 광원을, 그리고 시험관의 타단에는 일체형의 구면/복사계 장치가 부착된 경질 아크릴계 시험관 내에 시료 시험관을 넣는 단계.

(c) 시험관을 통하여 전달된 광선의 세기를 측정하는 단계.

측정된 광선의 세기를 기초로 하여, 시료 시험관에 대한 전달 인자를 다음과 같이 정의된 식에 따라 계산하였다.

$$\text{전달 인자} = \frac{\text{—시험관의 길이 (단위 : 직경)}}{10 \times \log(\text{전달량/광원})}$$

또한, 전술한 시판 중인 아크릴계 TIRF 제품(실시예 20 참조)으로 만든 시료 시험관들을 비교 목적으로 이 시험에서 평가하였다. 실시예 21의 TIRF 제품에 관한 데이터 뿐만 아니라 시판 중인 TIRF 제품에 관한 데이터도 하기 표 8에 나타내었다.

[표 8]

| TIRF | 실린더 직경 (cm) | 광원 세기 | 측정된 전달량 | 전달 인자 직경/dB |
|--------|-------------|-------|---------|-------------|
| 시판용 | 7.0 | 1.007 | 0.859 | 10.53 |
| 시판용 | 4.8 | 0.933 | 0.677 | 7.66 |
| 실시예 21 | 7.0 | 1.005 | 0.820 | 8.23 |
| 실시예 21 | 4.8 | 0.949 | 0.739 | 9.82 |

이들 데이터는, 직경이 7cm일 때, 종래의 아크릴계 TIRF 제품은 탁월한 광학적 성질을 나타내지만, 놀랍게도 직경이 4.8cm일 때에는 실시예 21의 TIRF 제품이 탁월한 광학적 성질을 나타낸다는 사실을 보여주고 있다.

[실시예 23]

마스터 모듈드가 금속제이고 TIRF 패턴 깊이가 0.089mm 이며, 이축 배향된 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 필름 기판(두께 0.178mm)을 기판으로서 사용하는 것을 제외하고는 에베크릴(Ebecryl) 4826, 즉 액체 폴리에테르 우레탄 아크릴레이트 올리고머 조성물을 사용하여 실시예 1의 방법에 따라 복합 TIRF 제품을 제조하였다. 올리고머 수지 조성물을 전자 빔 복사선으로 경화시켰다. 즉, 미경화 복합체를 전자 빔 장치(Energy Sciences, Inc.)로부터 300kv에서 3 megarad의 복사선에 노출시켰다. 생성된 복합 플라스틱

제품을 마스터 모듈로부터 분리한 후 측정된 T 시험치는 3.9%이었다.

[실시에 24 및 25]

이하의 재료들을 함께 혼합하여 액체 UV 경화성 올리고머 수지 조성물을 제조하였다.

| 반응물 | 중량부 |
|---|------|
| 실시에 1의 말단이 아크릴레이트로 보호된 폴리카프롤락톤 우레탄 올리고머 | 60 |
| 부틸 카르바모일옥시에틸 아크릴레이트 | 20 |
| N-(이소부톡시 메틸) 아크릴아미드 | 16.5 |
| 2-히드록시-2-메틸 프로피오페논 | 0.5 |

이 올리고머 수지 조성물을 사용하여, 폴리카보네이트 기판(TEC 실측치 1.1×10^{-4} mm/mm/°C, 실시에 24) 및 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(PET) 기판 (TEC 실측치 0.4×10^{-4} mm/mm/°C, 실시에 25) 상에서 실시에 21에 기재된 방법에 따라 TIRF 제품을 제조하였다. 열교환 유체의 온도는 TIRF 제품을 제조하는 동안 65 °C로 유지시켰다. 이어서, 제조된 TIRF 제품의 광학적 성능을 전술한 실시에 20에서 설명한 바와 같이 온도의 함수로 평가하여, 2개의 제품에 대한 시험치를 하기 표 9에 수록하였다.

[표 9]

| 실시에 | 초기 T시험치(%) | 가열 T시험치(%) | 냉각 T시험치(%) | 재가열 T시험치(%) | 재냉각 T시험치(%) |
|-----|------------|------------|------------|-------------|-------------|
| 24 | 3.22 | 1.25 | 3.47 | 1.35 | 3.55 |
| 25 | 4.45 | 1.75 | 4.55 | 1.60 | 4.55 |

상기 표 9의 데이터에 의하면, 경화된 올리고머 수지 조성물과 폴리카보네이트 기판의 TEC간의 차이가 적은 실시에 24의 TIRF 제품은 실시에 25의 TIRF 제품에 비해, 주변 조건과 고온에서 T 시험치가 낮다는 것을 나타낸다. 이 데이터는 기판과 경화된 올리고머 수지 조성물의 TEC간의 차이를 최소화시키면, TIRF 제품의 광학적 성질이 개선될 수 있다는 것을 보여준다. 또한, 2개의 시료에 대한 T 시험치 간의 차이는 상온보다는 고온에서 더 작다는 사실과, 또한 이들 2개의 시료는 유사한 무응력 배열을 이루므로, 고온에서는 광학적 성질이 유사하다는 사실에 주목하여야 한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

깊이가 0.025mm 이상인 실용성 있는 미세 구조의 복합 플라스틱 제품을 제조하는 방법에 있어서, a) 경질 세그먼트와 연질 세그먼트를 갖는 일성분인 무용매의 복사선 중합 가교성 유기 올리고머 수지 조성물을 제조하는 단계와, (b) 상기 올리고머 수지 조성물을 마스터의 공동(空洞)을 채우기에 충분한 양으로 마스터 네가티브 미세 구조의 몰딩 표면에 침착시키는 단계와, (c) 예비 성형된 기판, 마스터 또는 이 양자가 모두 가용성인 예비 성형된 기판과 마스터 사이에 상기 올리고머 수지 조성물로 된 비이드를 이동시켜 상기 공동을 채우는 단계와, (d) 상기 침착된 조성물을 조사(照射)하여 상기 기판과 올리고머 중합 수지로 이루어진 복합체를 제공하고, 상기 기판과 중합된 수지의 열팽창 계수가 실질적으로 동일하지 않을 때에는 경화 중의 온도가 최종 복합 플라스틱 제품의 통상의 사용 온도를 30°C 이상 초과하지 않도록 제한하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 미세 구조의 복합 플라스틱 제품을 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 단계 (a)의 수지 조성물 정도는 1,000 내지 5,000 cps인 것을 특징으로 하는 미세 구조의 복합 플라스틱 제품을 제조하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 단계 (d)의 경화는 화학 복사에 의해 이루어지며, 상기 수지 조성물은 광개시제를 함유하는 것을 특징으로 하는 미세 구조의 복합 플라스틱 제품을 제조하는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 광개시제의 양은 수지 조성물의 0.1 내지 0.5 중량%인 것을 특징으로 하는 미세 구조의 복합 플라스틱 제품을 제조하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 단계 (d)의 경화는 전자 빔 조사에 의해 이루어지는 것을 특징으로 하는 미세 구조의 복합 플라스틱 제품을 제조하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 단계 (c)에 있어서 침착된 올리고머 수지 조성물은 상기 공동 위로 그 공동 높이의 20% 이상 돌출되지 않도록 압력을 가하는 것을 특징으로 하는 미세 구조의 복합 플라스틱 제품을 제조하는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 올리고머 수지의 온도는 단계 (d) 중에 50℃ 이상 승온되지 않도록 하는 것을 특징으로 하는 미세 구조의 복합 플라스틱 제품을 제조하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 기판은 인성 및 가요성이 있는 폴리카보네이트 필름인 것을 특징으로 하는 미세 구조의 복합 플라스틱 제품을 제조하는 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 실용성 있는 미세 구조는 중합된 올리고머 수지 표면 중에 광학적으로 실용성 있는 불연속점을 포함하는 것을 특징으로 하는 미세 구조의 복합 플라스틱 제품을 제조하는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 경화 중의 온도는 최종 복합 플라스틱 제품의 통상의 사용 온도보다 10℃ 이상 승온되지 않는 것을 특징으로 하는 미세 구조의 복합 플라스틱 제품을 제조하는 방법.

청구항 11

제9항에 있어서, 미세 구조는 복합 플라스틱 제품을 총내부 반사 필름이 되도록 만드는 것을 특징으로 하는 미세 구조의 복합 플라스틱 제품을 제조하는 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 중합 수지의 열팽창 계수 실측치는 상기 예비 성형된 기판의 열팽창 계수 실측치의 1.33 내지 6배인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 예비 성형된 기판의 열팽창 계수 실측치는 0.3×10^{-4} 내지 1.5×10^{-4} mm/mm/℃ 이고, 상기 중합 수지의 열팽창 계수 실측치는 2×10^{-4} 내지 3×10^{-4} mm/mm/℃인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 예비 성형된 기판은 실온 이상의 하나의 T_g 를 가지며, 상기 중합된 수지는 실온 이하의 하나 이상의 T_g 를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

도면

도면1

